

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002156757
PUBLICATION DATE : 31-05-02

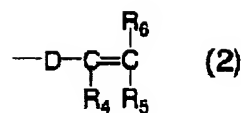
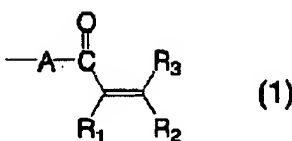
APPLICATION DATE : 21-11-00
APPLICATION NUMBER : 2000354175

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : SORORI TADAIRO;

INT.CL. : G03F 7/033 B41N 1/14 G03F 7/00
G03F 7/027

TITLE : IMAGE RECORDING MATERIAL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative type image recording material which suppresses ablation due to laser light in recording, ensures high strength of a formed image area and forms a planographic printing plate of superior printing resistance.

SOLUTION: The image recording material contains (A) a high molecular compound which is insoluble in water, soluble in an aqueous alkali solution and has at least one group of general formula (1) or (2) and at least one group of the general formula NH-Y- (3) or -Z-NH-R (4) in a side chain, (B) a photothermal converting agent and (C) an onium salt compound, which generates a radical when exposed to a light of wavelength, which can be absorbed by (B) the photothermal converting agent. In the formulae (1) and (2), R1-R6 are each a monovalent organic group, and A and D are each O, S or the like, and in the formulae (3) and (4), Y and Z are each a divalent organic group with at least one of Y or Z being -CO- or -SO2.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-156757

(P2002-156757A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 1 1 4
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2000-354175 (P2000-354175)

(22) 出願日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤牧 一広

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 曾呂利 忠弘

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

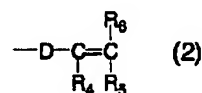
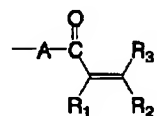
(54) 【発明の名称】 画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 記録時のレーザーによるアブレーションが抑制され、形成された画像部の強度が高く、耐刷性に優れた平版印刷版を形成しうるネガ型画像記録材料を提供する。

【解決手段】 (A) 側鎖に下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される基と、下記一般式 (3) 又は一般式 (4) で表される基と、をそれぞれ少なくとも1つ有する水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(B) 光熱変換剤、及び、(C) (B) 光熱変換剤が吸収する事できる波長の光の露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物を含有する。式中、R¹~R⁶は、1価の有機基を、A、Dは酸素原子、硫黄原子などを表し、一般式 (3) はNH-Y-、一般式 (4) は-Z-NH-Rであり、Y、Zは2価の有機基を表し、少なくとも一方は、-CO-または-SO₂-を表す。

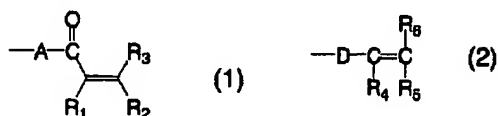
【化1】



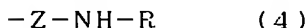
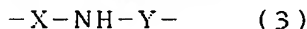
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)側鎖に下記一般式(1)又は一般式(2)で表される基と、下記一般式(3)又は一般式(4)で表される基と、をそれぞれ少なくとも1つ有する水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(B)光熱変換剤、及び、(C)(B)光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物を含有し、ヒートモード露光により画像記録可能であることを特徴とするヒートモード対応ネガ型画像記録材料。

【化1】



式(1)及び(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。Aは酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}-\text{R}^7$ を表す。Dは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}-\text{R}^7$ またはフェニレン基を表す。ここで R^7 は、水素原子又は1価の有機基を表す。



式(3)及び(4)中、X、Yは2価の有機基を表し、少なくとも一方は、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表す。Zは、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ を表し、Rは水素原子または1価の有機基を表す。

【請求項2】 さらに、(D)ラジカル重合性化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のヒートモード対応ネガ型画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は赤外線レーザーで書き込み可能なネガ型の画像記録材料に関し、詳しくは、記録層の画像部の強度が高く、耐刷性に優れた平版印刷版を形成するネガ型画像記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に、近赤外線から赤外線領域に発光領域を持つ個体レーザーや半導体レーザーでは、高出力・小型化が進んでいる。したがって、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。前述の赤外線領域に発光領域を持つ赤外線レーザーを露光光源として使用する、赤外線レーザー用ネガ型平版印刷版材料は、赤外線吸収剤と、光又は熱によりラジカルを発生する重合開始剤と、重合性化合物とを含む感光層を有する平版印刷版材料である。

【0003】通常、このようなネガ型の画像記録材料は、光又は熱により発生したラジカルを開始剤として重合反応を生起させ、露光部の記録層を硬化させて画像部

を形成する記録方式を利用している。このようなネガ型の画像形成材料は、赤外線レーザー照射のエネルギーにより記録層の可溶化を起こさせるポジ型に比較して画像形成性が低く、重合による硬化反応を促進させて強固な画像部を形成するため、現像工程前に加熱処理を行うのが一般的である。このような光又は熱による重合系の記録層を有する印刷版としては、特開平8-108621号、特開平9-34110号の各公報に記載されるような光重合性或いは熱重合性組成物を感光層として用いる技術が知られている。これらの感光層は高感度画像形成性に優れているものの、支持体として、親水化处理された基板を用いた場合、感光層と支持体との界面における密着性が低く、耐刷性に劣るという問題があった。また、感度を向上させるため、高出力の赤外線レーザーを用いることも検討されているが、レーザー走査時に感光層のアブレーションが発生し光学系を汚染するといった問題もあった。

【0004】

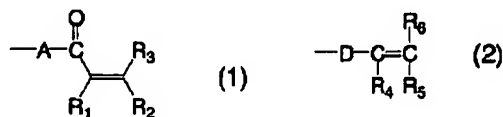
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を考慮してなされたものであり、本発明の目的は、記録時のレーザー走査におけるアブレーションが抑制され、形成された画像部の強度が高く、耐刷性に優れた平版印刷版を形成するネガ型の画像記録材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、水に不溶、且つ、アルカリ水溶液に可溶な降分子化合物として、特定の不飽和基を有する樹脂を用いることにより、画像部の強度に優れた記録が可能となることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明のヒートモード対応ネガ型画像記録材料は、(A)側鎖に下記一般式(1)又は一般式(2)で表される基と、下記一般式(3)又は一般式(4)で表される基と、をそれぞれ少なくとも1つ有する水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(B)光熱変換剤、及び、(C)(B)光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物を含有し、ヒートモード露光により画像記録可能であることを特徴とする。

【0006】

【化2】



【0007】式(1)及び(2)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。Aは酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}-\text{R}^7$ を表す。Dは酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}-\text{R}^7$ またはフェニレン基を表す。ここで R^7 は、水素原子又は1価の有機基を表す。

【0008】

-X-NH-Y- (3)

-Z-NH-R (4)

【0009】式(3)及び(4)中、X、Yは2価の有機基を表し、少なくとも一方は、 $-CO-$ または $-SO_2-$ を表す。Zは、 $-CO-$ または $-SO_2-$ を表し、Rは水素原子または1価の有機基を表す。

【0010】本発明の作用は明確ではないが、本発明の画像記録材料においては、アルカリ水溶液可能な高分子化合物として(A)側鎖に下記一般式(1)及び一般式(2)で表される基を少なくとも1つ有する特定の樹脂を使用するが、前記の官能基は、ラジカル反応性の置換基であるため、これを有する高分子化合物を含む画像記録材料をヒートモード対応平版印刷版原稿の感光層に使用した場合、赤外線レーザ走査露光によりラジカルが発生した後に速やかに架橋反応を起こし、架橋密度の高い硬化膜を形成するため、感光層の他の低分子成分、例えば、光熱変換剤などがアブレーションを起こし、感光層から放出されることが抑制され、スピナーミラーといった光学系の汚染が抑制されるものと考えられる。

【0011】さらに、ヒートモード対応平版印刷版原稿においては、多くの場合、アルミ基板支持体を用いるが、アルミの熱拡散性によりヒートモード露光による熱が感光層の基板界面付近には十分に伝わらない結果、感光層と支持体との基板界面付近では十分な硬化反応が進行せず、このような状態で形成された潜像をアルカリ現像液を用いて現像すると、硬化している感光層上部からも現像液が容易に浸透してきて、界面付近の未硬化部が溶解され、画像強度が低下して耐刷性の低い平版印刷版となる問題がある。しかしながら、本発明で使用される高分子化合物を感光層のバインダーとして用いると、硬化部の架橋密度が高くなるために、現像液の浸透が効果的に抑制されて画像部の受けるダメージを緩和することができ、耐刷性が向上するものと考えられる。

【0012】また、この高分子化合物は、さらに、一般式(3)及び一般式(4)で表される基をも側鎖に有するが、これらの官能基はその構造内に酸性水素原子を有し、水素結合性により高強度な膜を形成するため、先の一般式(1)及び一般式(2)で表される官能基の効果とあいまって画像部の強度向上効果に寄与するものと考えられる。また、アルカリ性現像液による現像工程においても、水素結合によりバインダーポリマー同士が強固に結合し、現像液の浸透が抑制されるため、現像液浸透による画像部の画像強度の低下を効果的に防止しうものと考えられる。また、一般式(3)及び一般式(4)で表される基を有することにより、バインダーポリマーと画像記録材料を構成する他の成分、例えばラジカルを生成する化合物との相溶性が改善されるため、組成物の経時的な相分離なども生じず保存安定性に優れるものと考えられる。

【0013】ラジカル重合を利用した硬化膜形成において多くの場合、十分な強度の硬化膜を得るために外部酸素によるラジカル重合阻害を抑制し十分に反応を進行させる目的で感光層の上層に酸素遮断層(保護層)を設けるが、本発明に係るバインダーポリマーを用いた場合、ラジカルが発生した後に速やかに高分子化合物が架橋反応を起こすために効率よく不溶化が起き硬化膜を形成できるので酸素による影響が少なく、また、水素結合性により高強度な膜を形成するため酸素透過性の低い感光層となるので、酸素遮断層を特に設ける必要もなくなる。

【0014】なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timppe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies, P. 209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質(例えば色素)を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用(例えば、エネルギー移動、電子移動)をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0015】上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えばn個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「n個の光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係があれが十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱

拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起－失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【0016】無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度（ w/cm^2 ）（＝単位時間当たりのエネルギー密度）に対し感光材料の固有感度（画像形成に必要な反応のためのエネルギー量）は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約 $0.1 mJ/cm^2$ 程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は $50 mJ/cm^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000 w/cm^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000 w/cm^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが、 $0 \times 10^5/cm^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のネガ型画像記録材料は、（A）側鎖に一般式（1）乃至又は一般式（2）で表される基と、一般式（3）又は一般式（4）で表される基と、をそれぞれ少なくとも1つ有する水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、（B）光熱変換剤、及び、（C）（B）光熱変換剤が吸収する事でできる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物を含有することを特徴とする。以下に、本発明の画像記録材料に使用しうる各化合物について、順次説明する。

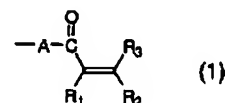
【0018】〔（A）側鎖に一般式（1）乃至又は一般式（2）で表される基と、一般式（3）又は一般式（4）で表される基と、をそれぞれ少なくとも1つ有する水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物（以下、適宜、特定アルカリ可溶性高分子と称する）〕

【0019】本発明で画像記録材料にバインダー成分と

して使用する高分子化合物は、一般式（1）及び一般式（2）で表される基からなる群より選択される基を側鎖に少なくとも1つ有し、さらに、一般式（3）及び一般式（4）で表される基からなる群より選択される基を側鎖に少なくとも1つ有する、水に不溶、且つ、アルカリ性水溶液に可溶な高分子化合物である。このような特定アルカリ水可溶性高分子は、一般式（1）、（2）で表される基および一般式（3）、（4）で表される基を構造内にそれぞれ少なくとも1種有すればよく、また、その全てを同時に有しているものでもよい。

【0020】

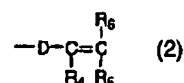
【化3】



【0021】前記一般式（1）において、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、1価の有機基を表すが、 R^1 としては、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。Aは、酸素原子、硫黄原子、または $-NR^7-$ を表し、 R^7 は、水素原子、または1価の有機基を表す。ここで、 R^7 は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。ここで、導入しうる置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

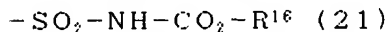
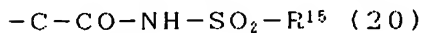
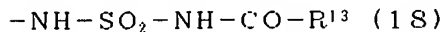
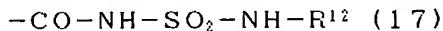
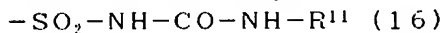
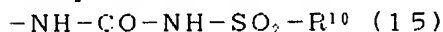
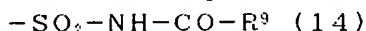
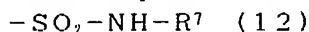
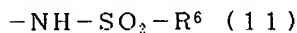
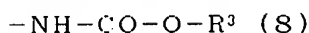
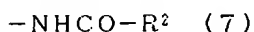
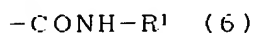
【0022】

【化4】



【0023】前記一般式（2）において、 R^4 としては、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチ

ル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。R⁵、R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。ここで、導入しうる置換基としては、一般式(1)においてあげたものが例示される。Dは、酸素原子、硫黄原子、-NR^{*}-, または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。R^{*}は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。本発明の特定アルカリ水可溶性高分子に含まれる一般式(3)または一般式(4)で表される基としては、好ましくは、下記一般式(6)~(21)で表される構造を有する基が挙げられる。



【0024】式中、R¹、R⁴、R⁵、R⁷、R¹¹、R¹²は、水素原子または置換基を有してもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基を示す。R²、R³、R⁶、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は置換基を有してもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基を示す。これらの中でも、

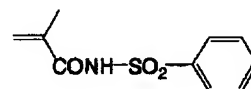
-CONH基や酸性度の高い基を有する一般式(6)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)及び(14)で表されるものが強度、現像性等の性能上の観点から好ましい。

【0025】これらの基を有するラジカル重合性化合物としては、例えば、特開昭63-89864号公報、特開昭63-226641号公報、特開平2-866号公報、特開平8-39082号公報、特開平11-171907号公報に記載の化合物や、本出願人先に提出した特願平11-49769号、特願平11-286964号の明細書に記載の化合物が挙げられる。具体例としては、下記の化合物[(M1)~(M60)]を挙げることでこれらの限定されるものではない。

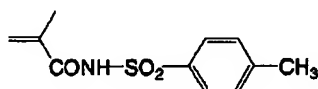
【0026】

【化5】

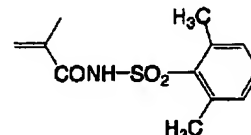
(M1)



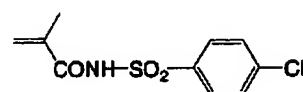
(M2)



(M3)



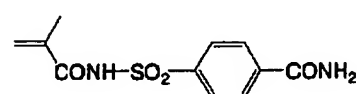
(M4)



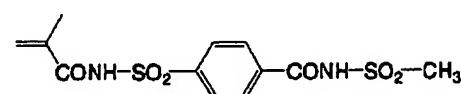
(M5)



(M6)

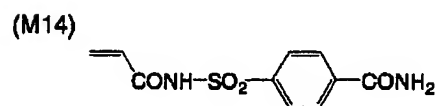
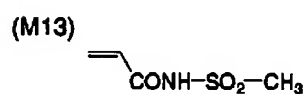
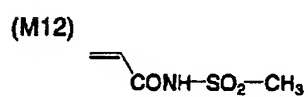
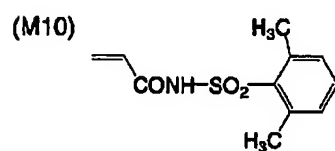
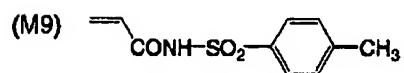
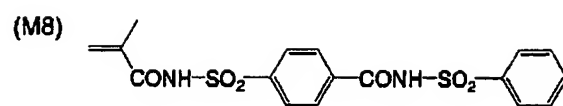


(M7)



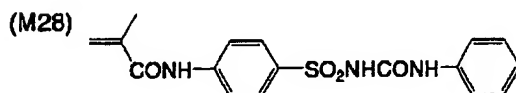
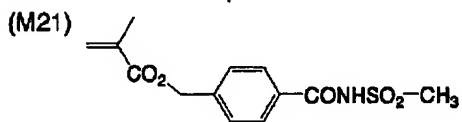
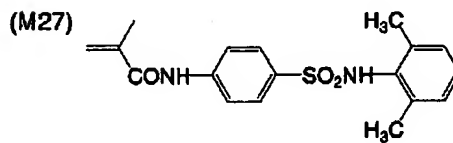
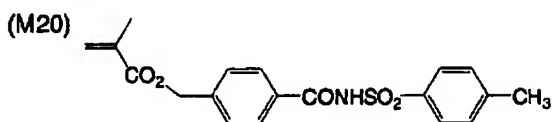
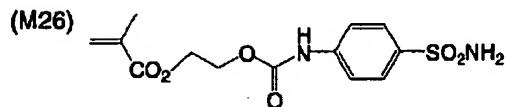
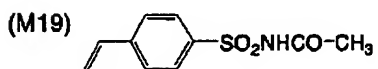
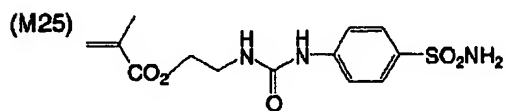
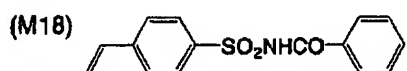
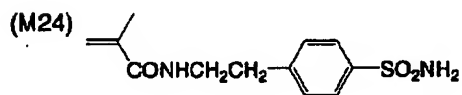
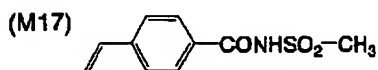
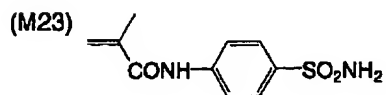
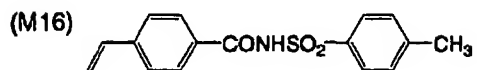
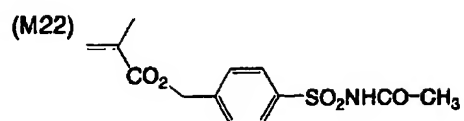
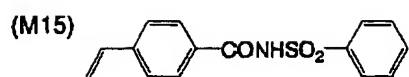
【0027】

【化6】



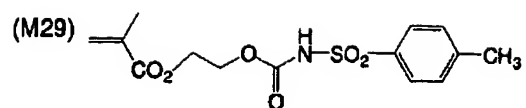
【0028】

【化7】

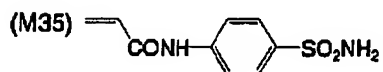
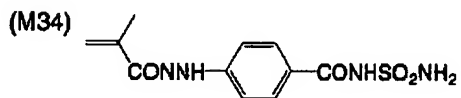
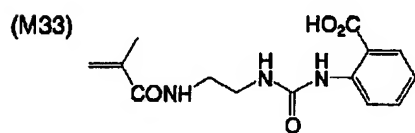
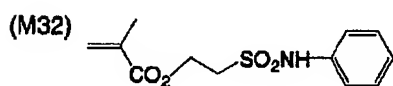
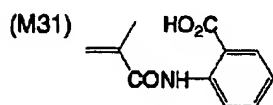
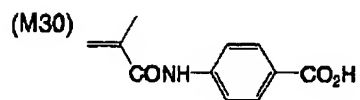


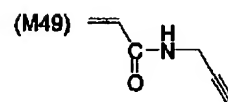
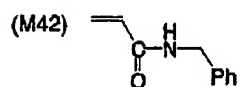
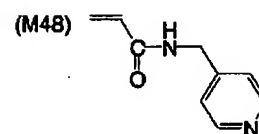
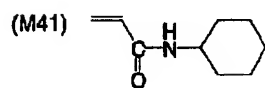
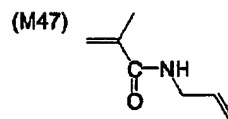
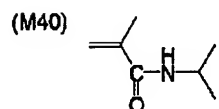
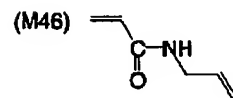
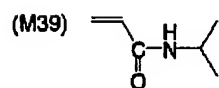
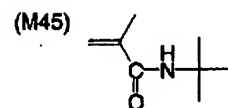
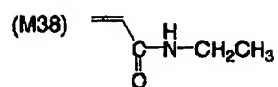
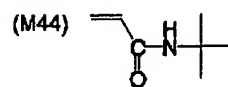
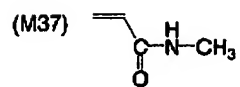
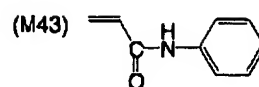
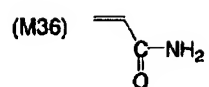
【0029】
【化8】

【0030】
【化9】



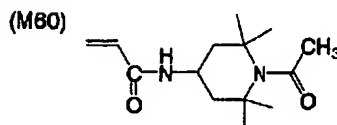
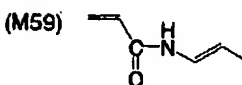
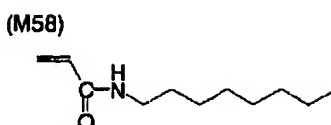
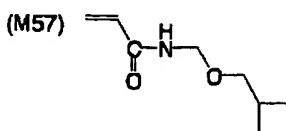
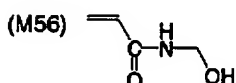
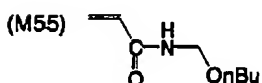
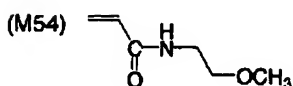
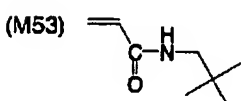
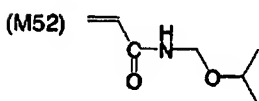
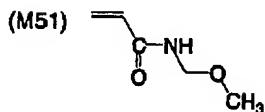
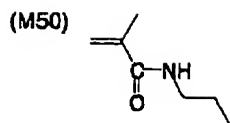
【0031】
【化10】





【0032】

【化11】



【0033】これらラジカル重合性化合物は、市販品として、あるいは、特開平2-866号公報、特開平2-167550号公報等に記載の合成法により、容易に入手できる。これらを1種あるいは2種以上用いることができ、これら共重成分の好適に使用される含有量は、10～90モル％であり、特に好ましくは、15～70モル％である。20モル％を下回ると硬化膜強度が不足し、70モル％を越えると感度が低下する。

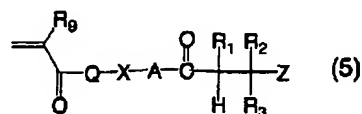
【0034】本発明のヒートモード対応ネガ型画像記録材料に必須成分として使用される(A)特定アルカリ可溶性高分子は、下記に示す1)、2)、3)の合成方法の少なくとも1つにより製造することできる。

【0035】合成方法1) 下記一般式(5)で表されるラジカル重合性化合物を1種以上と一般式(3)または一般式(4)で表される基を構造内に有するラジカル重合性化合物を1種以上を共重合させるか、あるいは一般式(5)で表されるラジカル重合性化合物を1種以上と一般式(3)で表される基、又は、一般式(4)で表される基を構造内に有するラジカル重合性化合物の1種以上と、他の、即ち前記のような基を有さないラジカル重合性化合物の1種以上と、を通常のラジカル重合法によ

って共重合し、所望の高分子化合物の前駆体を合成した後に、塩基を用いて、プロトンを引き抜き、Zを脱離させて所望の高分子化合物を得る方法。高分子化合物前駆体の製造には、一般的に公知の懸濁重合法あるいは溶液重合法などを適用することができる。その共重合体の構成としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

【0036】

【化12】

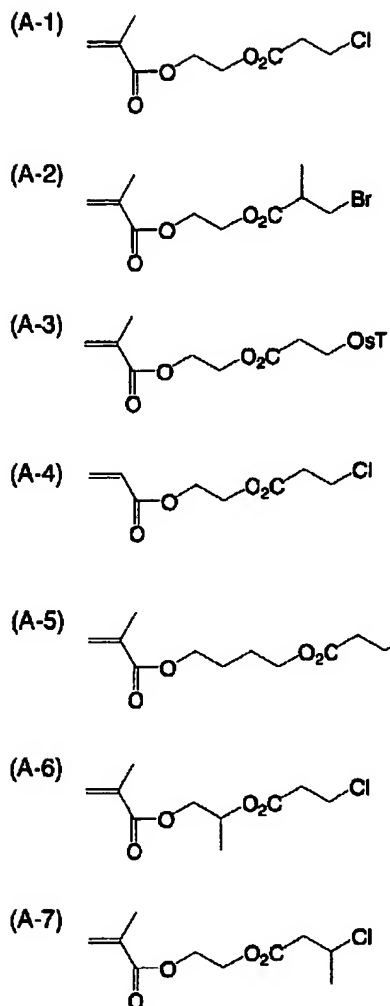


【0037】式中、Zは、アニオン性脱離基を表す。Aは、酸素原子、-NH-、または-NR¹⁴-を表す。Qは、酸素原子、-NH-、または-NR¹⁴-を表す(ここで、R¹⁴は置換基を有していてもよいアルキル基を表す)。R⁹は水素原子または置換基を有してもよいアルキル基を表し、なかでも、水素原子、メチル基、メチルアルコキシ基、メチルエステル基が好ましい。Xは、2価の有機連結基を表す。

【0038】前記一般式(5)で表されるラジカル重合性化合物としては、式中、R⁹は好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基が現像性等の性能上、好ましい。Aは、好ましくは、炭素数1～20の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数3～20の置換基を有してもよいシクロアルキル基、炭素数6～20の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、なかでも、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状あるいは分岐アルキル基、炭素数3～10の置換基を有してもよいシクロアルキル基、炭素数6～12の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。Zは、好ましくは、ハロゲン原子、スルホン酸エステル等が挙げられる。塩基としては、無機化合物、有機化合物のどちらを使用しても良い。好ましい無機化合物塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられ、有機化合物塩基としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムtertブトキシドのような金属アルコキシド、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルエチルアミンのような有機アミン化合物等が挙げられる。一般式(5)で表されるラジカル重合性化合物としては、下記の化合物〔(A-1)～(A-20)〕を例として挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

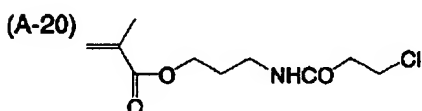
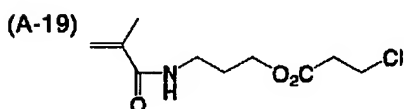
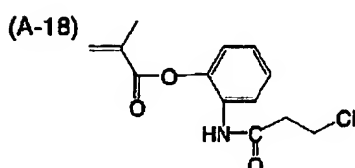
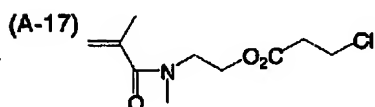
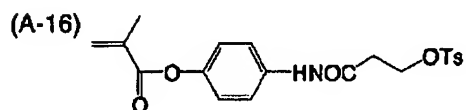
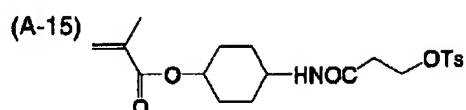
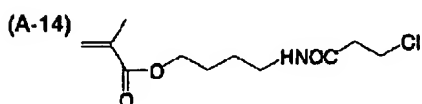
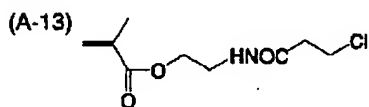
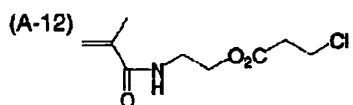
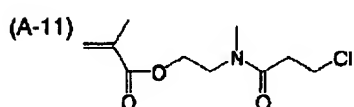
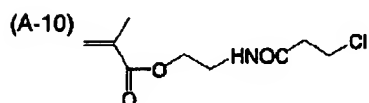
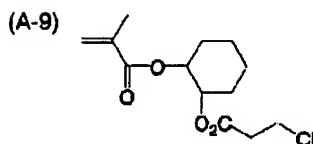
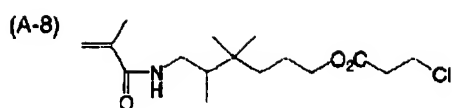
【0039】

【化13】



【0040】

【化14】



【 0041 】

【 化15 】

【 0042 】 これら、ラジカル重合性化合物は、市販品として、あるいは、後述する合成例に示す合成法により容易に入手できる。官能基を有するラジカル重合性化合物の官能基の例としては、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、エポキシ基等が挙げられる。これら官能基を有するラジカル重合性化合物としては、2-ヒドロキシルエチルアクリレート、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、メタクリル酸無水物、N,N-ジメチル-2-アミノエチルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、3-イソシアネートプロピルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、2-ブromoエチルメタクリレート、3-ブromoプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシルエチルメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリルアミド、イタコン酸等が挙げられる。

【 0043 】 合成方法2) 官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上と一般式(3)または一般式(4)

【0050】側鎖置換基に炭素、炭素不飽和結合を有するアクリル酸エステル（例えば、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパギルアクリレートなど）、アルキルメタクリレート（該アルキル基の炭素原子は1〜20のものが好ましい）等のメタクリル酸エステル類（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベン

ジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)、

【0051】側鎖置換基に炭素-炭素不飽和結合を有するメタクリル酸エステル(例えば、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレートなど)、スチレン、アルキルスチレン等のスチレン類、(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0052】これらラジカル重合性化合物のうち、好適に使用されるのは、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類であり、特に好適に使用されるのは、側鎖置換基に炭素-炭素不飽和結合を有するアクリル酸エステル類(例えば、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアクリレート)、メタクリル酸エステル類(例えば、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート)、スチレン類(例えば、p-アリルエステルスチレン)である。これらを1種あるいは2種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0~90モル%であり、特に好ましくは、0~60モル%である。60モル%を越えると硬化膜強度が不足する。

【0053】本発明に係る特定アルカリ水可溶性高分子には、非画像部除去性などの諸性能を向上させるために、酸基を有するラジカル重合性化合物を共重合させてもよい。このようなラジカル重合性が有する酸基としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸、リン酸基などが

あり、特に好ましいものは、カルボン酸である。カルボン酸を含有するラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロン酸、マレイン酸、p-カルボキシルスチレンなどがあり、特に好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、p-カルボキシルスチレンである。これらを1種あるいは1種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0~50モル%であり、特に好ましくは、アルカリ水現像による画像強度ダメージ抑制という観点から、0~40モル%である。40モル%を越えるとアルカリ水現像による画像強度ダメージを受けやすくなる。

【0054】このような高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは2種以上混合してもよい。

【0055】以下に、本発明に係る(A)特定アルカリ可溶性高分子の代表的な合成例と具体的な高分子化合物を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

(合成例)

(1) 化合物(A-1)の合成

1000ml三口フラスコ内に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 133gのTHF 520ml溶液を調整し、0℃に冷却した。攪拌しながら、3-クロロプロピオン酸クロリド 130gを滴下ロートを用いて、1時間かけて滴下した後に、徐々に室温まで昇温させた。室温で12時間攪拌した後に、反応混液を氷水 1l中に投じた。1時間攪拌した後に、酢酸エチル 2lで3回に分けて抽出し、得られた有機層を、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次、洗浄した後に、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過した後に溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(流出溶媒:ヘキサン/酢酸エチル)にて精製し、化合物(A-1)を180g得た。化合物(A-1)の構造は、NMR、質量分析スペクトル、IRから確認した。

【0056】(2) 化合物(A-5)の合成

化合物(A-1)の合成と同様の方法で、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの代わりに4-ヒドロキシブチルメタクリレートを用いることにより化合物(A-5)を合成した。

【0057】(3) 化合物(A-13)の合成
 1000ml三口フラスコ内に、エタノールアミン 49gのTHF 500ml溶液を調整し、0℃に冷却した。攪拌しながら、3-クロロプロピオン酸クロリド 51gを滴下ロートを用いて、1時間かけて滴下した後に、徐々に室温まで昇温させた。室温で12時間攪拌した後に、濾過し溶媒を減圧留去した。得られた残渣の内 10gを100ml三口フラスコに入れ、THF 50mlで溶解し、0℃に冷却した。攪拌しながら、メタクリル酸クロリド 7gを滴下ロートを用いて、30分かけて滴下した後に、徐々に室温まで昇温させた。室温で12時間攪拌した後に、反応混液を氷水 300ml中に投じた。1時間攪拌した後に、酢酸エチル 1lで3回に分けて抽出し、得られた有機層を、水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次、洗浄した後に、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過した後に溶媒をロータリーエバポレーターにて減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(流出溶媒:ヘキサン/酢酸エチル)にて精製し、化合物(A-13)を8g得た。化合物(A-13)の構造は、NMR、質量分析スペクトル、IRから確認した。

【0058】(4) 化合物(A-17)の合成
 化合物(A-13)の合成と同様の方法で、エタノールアミンの代わりにN-メチルエタノールアミンを用いることにより化合物(A-17)を合成した。

【0059】高分子化合物(1)の合成(合成法1)
 コンデンサー、攪拌機を取り付けた1000ml三口フラスコに、N、N-ジメチルアセトアミド 110mlを入れ、70℃に加熱した。窒素気流下、前記例示化合物A-1 30.9g、前記例示化合物M-23 14.4g、V-65(和光純薬製) 0.348gのN、N-ジメチルアセトアミド 110ml溶液を2時間半かけて滴下した。更に、70℃で2時間反応させた。反応混液を1-メトキシ-2-プロパノール 340mlで希釈、0℃に冷却した後、攪拌しながら、トリエチルアミン 40.5gを滴下ロートを用いて滴下した後に、徐々に室温まで昇温し、12時間反応させた。反応混液を0℃に冷却した後に、攪拌しながら、5M HClを反応混液のpHが6以下になるまで滴下した。

反応液を水 3l中に投じ、重合体を析出させた。これを濾取、水で洗浄、乾燥し、高分子化合物(1)を得た。NMRスペクトルより、A-1由来の基がすべてアクリル基に変換されたことが確認された。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、重量平均分子量を測定した結果、90,000であった。

【0060】高分子化合物(2)の合成(合成法2)
 コンデンサー、攪拌機を取り付けた1000ml三口フラスコに、N、N-ジメチルアセトアミド 70mlを入れ、70℃に加熱した。窒素気流下、前記例示化合物M-23 34.0g、メタクリル酸メチル 25.0g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 19.5g、V-65(和光純薬製) 0.961gのN、N-ジメチルアセトアミド 100ml溶液を2時間半かけて滴下した。更に、70℃で2時間反応させた。反応混液を室温まで下げた後、N、N-ジメチルアセトアミド 130mlで希釈、攪拌しながら、4-メトキシフェノール 0.1g、2-イソシアン酸エチルメタクリレート 23.3g、ジラウリル酸ジブチル錫 0.1gを加え、60℃まで加熱し、12時間反応させた。反応液を水 3l中に投じ、重合体を析出させた。これを濾取、水で洗浄、乾燥し、高分子化合物(2)を得た。NMRスペクトルより、2-ヒドロキシエチルメタクリレート由来の基がすべてメタクリル基に変換されたことが確認された。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、重量平均分子量を測定した結果、80,000であった。

【0061】合成例3~38;合成例1,2と同様にして仕込みモノマー種、組成比を変えて、以下に示す高分子化合物重合体3~38を合成した。これらの重合体の重量平均分子量を、合成例1,2と同じ方法で測定した。上記合成法により得られた(A)特定アルカリ可溶性高分子を、下記表1~表8に、その構成単位の構造、重合モル比で表示し、さらに測定した重量平均分子量を併記する。〔(高分子化合物No.1)~(高分子化合物No.38)〕

【0062】

【表1】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成 (mol%)	重量平均分子量
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 60 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$ 40	88,000
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 60 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$ 40	79,000
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 40 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$ 30 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 30	90,000
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 60 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$ 40	97,000
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 45 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$ 40 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 15	121,000

【0064】

【表3】

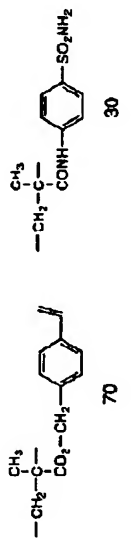
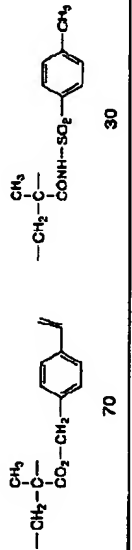
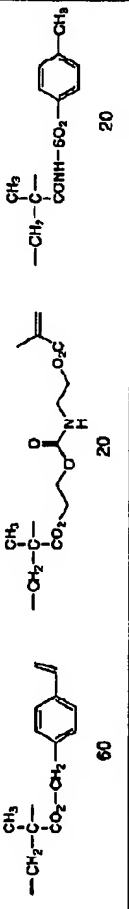
高分子化合物	合成された高分子化合物の組成(mol%)	重量平均分子量
26		63,000
27		97,000
28		59,000
29		110,000
30		78,000

【0068】

【表7】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成 (mol%)			重量平均分子量
31	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 45	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 30	89,000
32	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 50	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CONH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 30	98,000
33	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 35	54,000
34	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 30	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CN} \end{array}$ 30	70,000
35	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 30	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{CN} \end{array}$ 30	88,000

【0069】
【表8】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成 (mol%)	重量平均分子量
36		70,000
37		96,000
38		99,000

【0070】本発明の画像記録材料に用いられる高分子化合物は、重量平均分子量で、好ましくは2,000以上であり、さらに好ましくは、4万～25万の範囲である。4万を下回ると硬化膜強度が不足し、25万を越えると現像性が低下する。また、本発明に係る特定アルカリ水可溶性高分子中には、未反応の単量体を含んでもよい。この場合、単量体の高分子化合物中に占める割合は、15重量%以下が望ましい。

【0071】本発明に係る高分子化合物は単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、一般式(1)、一般式(2)で表される基と、一般式(3)、一般式(4)で表される基とを有しない他の高分子化合物

物を混合して用いてもよい。この場合、本発明に係る(A)特定アルカリ水可溶性高分子に包含されない他の高分子化合物は、高分子化合物中で90重量%以下で、更に好ましくは70重量%以下である。

【0072】本発明の画像記録材料中に含まれる(A)特定アルカリ水可溶性高分子の含有量は固形分で約5～95重量%であり、好ましくは、約10～85重量%である。添加量が5重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を越える場合は、画像形成されない。

【0073】〔(B)光熱変換剤〕本発明の画像記録材料は、ヒートモード露光、代表的には、赤外線を発するレーザにより、記録を行なうことから、光熱変換剤を用いることが必須である。光熱変換剤は、所定の波長の光を吸収し、熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、(C)成分、即ちこの(B)光熱変換剤が吸収し得る波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物が分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される光熱変換剤は吸収した光を熱に変換する機能を有するものであればよいが、一般的には、書き込みに使用される赤外線レーザの波長、即ち、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する、所謂、赤外線吸収剤として知られる染料又は顔料が挙げられる。

【0074】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フクロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0075】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0076】また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチ

ンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0077】また、染料として好ましい別の例として米

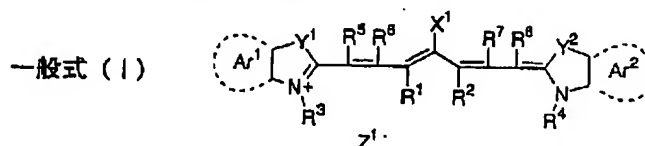
国特許第4,756,993号明細書中に式(1)、

(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0078】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(1)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0079】

【化17】



【0080】一般式(1)中、X¹は、ハロゲン原子、またはX²-L¹を示す。ここで、X²は酸素原子または、硫黄原子を示し、L¹は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R¹およびR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R¹とR²とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0081】Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z¹-は、対アニオンを示す。ただし、R¹~R⁸のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z¹-は必要ない。好ましいZ¹-は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0082】本発明において、好適に用いることのできる一般式(1)で示されるシアニン色素の具体例として

は、特願平11-310623号明細書の段落番号[0017]~[0019]に記載されたものを挙げることができる。

【0083】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0084】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ベリレン及びベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0085】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0086】顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ m

の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0087】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロノ、3本ローラーミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

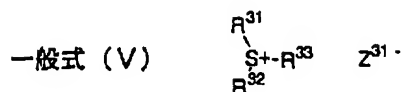
【0088】これらの光熱変換剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型画像形成材料を作成した際に、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1～3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記光熱変換剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

【0089】[(C)(B)光熱変換剤が吸収する事でできる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物]ヒートモード露光によりラジカルを生成するオニウム塩化合物(以下、適宜ラジカル開始剤と称する)は、前記(B)光熱変換剤と組み合わせ用い、光熱変換剤が吸収し得る波長の光、例えば、赤外線レーザを照射した際にその光又は熱或いはその双方のエネルギーによりラジカルを発生し、(A)重合性の官能基を有する特定アルカリ可溶性高分子、さらには、所望により併用される任意の(D)ラジカル重合性化合物の重合を開始、促進させる化合物を指す。ここで、「ヒートモード露光」とは、前記本発明における定義に従うものとする。ラジカル開始剤としては、公知の光重合開始剤、熱重合開始剤などを選択して使用することができるが、本発明においては、感度が高いという観点から、オニウム塩化合物を選択して用いている。

【0090】本発明においてラジカル開始剤として好適に用い得るオニウム塩について説明する。好ましいオニウム塩としては、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(III)～(V)で表されるオニウム塩である。

【0091】

【化18】



【0092】式(III)中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリアル基を示す。このアリアル基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

【0093】式(IV)中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリアル基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリアルオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリアルアミノ基または、炭素原子数12個以下のジアリアルアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0094】式(V)中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0095】本発明において、ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特願平11-310623号明細書の段落番号[0030]～[0033]に記載されたものを挙げることで

きる。

【0096】また、特開平9-34110号公報の段落番号【0012】～【0050】に記載の一般式(1)～(IV)で表されるオニウム塩、特開平8-108621公報の段落番号【0016】に記載の熱重合開始剤などの公知の重合開始剤も好ましく用いられる。本発明において用いられるラジカル開始剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0097】本発明の画像記録材料には、さらに、画像強度向上などの目的で他の(D)ラジカル重合性化合物を必要に応じて併用することができる。

〔(D)ラジカル重合性化合物〕本発明の画像記録材料に併用可能なラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【0098】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアク

リレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0099】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0100】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0101】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0102】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0103】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレ-

ト、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0104】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0105】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0106】その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキセン構造を有するものをあげる事ができる。

【0107】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(VI)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0108】一般式(VI)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{41})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{42})\text{OH}$
(ただし、 R^{41} および R^{42} は、 H または CH_3 を示す。)

【0109】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭63-277653、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【0110】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげる事ができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、

特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20, No. 7, 300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0111】(D)ラジカル重合性化合物は単独で用いても2種以上併用してもよい。これらのラジカル重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。画像記録材料中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5~80重量%、好ましくは20~75重量%である。本発明において、前記(A)特定アルカリ可溶性高分子に(D)他のラジカル重合性化合物を併用する場合、(A)成分と(D)成分の比率は、重量比で、1:0.05~1:3の範囲で併用され、好ましくは1:0.1~1:2の範囲、さらに好ましくは1~0.3~1:1.5の範囲である。ラジカル重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面接着性等の観点から、適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0112】[その他の成分]本発明の画像記録材料には、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ビクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

【0113】これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、感光層塗布液全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0114】また、本発明においては、画像記録材料の調製中あるいは保存中においてラジカル重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1重量%～約10重量%が好ましい。

【0115】また、本発明における画像記録材料は、主として平版印刷版原版の画像記録層を形成するために用いられるが、そのような画像記録層の現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0116】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0117】両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルホリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光層塗布液中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0118】さらに、本発明に係る感光層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられ

る。

【0119】本発明の画像記録材料により平版印刷版原版を製造するには、通常、画像記録材料の構成成分を塗布液に必要な各成分とともに溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、エチレングリコライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

【0120】また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5～5.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコート塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録層の皮膜特性は低下する。

【0121】本発明に係る画像記録層塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光層の材料固形分中0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0122】(保護層)本発明の画像記録材料を平版印刷版原版に用いる場合は、通常、露光を大気中で行うため、光重合性組成物を含む画像記録層の上に、さらに、保護層を設ける事が好ましく、この様な保護層に望まれる特性としては、酸素等の低分子化合物の透過性が低く、露光に用いる光の透過性が良好で、記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることであり、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが一般的である。このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的には、ポリビニルアルコ

ール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらのうち、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。

【0123】ポリビニルアルコールの具体例としては71～100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等があげられる。

【0124】保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を新油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。

【0125】これに対し、これら2層間の接着性を改すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292、501号、米国特許第44、563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60重量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用する事ができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0126】さらに、保護層に他の機能を付与する事もできる。例えば、露光に使う波長の光の透過性に優れ、

かつ記録に関与しない波長の光を効率良く吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性をさらに高める事ができる。

【0127】本発明の画像記録材料においては、皮膜形成樹脂として、塗膜形成後の膜中溶存酸素量が低く、更に外部からの酸素遮断性が高い前記（A）特定のアルカリ水可溶性高分子を用いているため、酸素などの重合阻害による画像形成性の低下を抑制しうるという利点を有するため、必ずしもこのような保護層を備えなくてもよいが、さらに外部からの酸素遮断性を高め、画像形成性、特に、画像強度を高める目的で上記保護層を備えてもよい。

【0128】〔支持体〕本発明の画像記録材料を用いて平版印刷版原版を形成する場合に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。これらは、樹脂フィルムや金属板などの単一成分のシートであっても、2以上の材料の積層体であってもよく、例えば、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙やプラスチックフィルム、異種のプラスチックフィルム同志の積層シート等が含まれる。

【0129】前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。前記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1～0.6mm程度、好ましくは0.15～0.4mm、特に好ましくは0.2～0.3mmである。

【0130】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。このように粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0131】陽極酸化処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0 g/m²の範囲である。陽極酸化被膜が1.0 g/m²未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも0.01～3 g/m²の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

【0132】支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化処理の後に施されるものであり、従来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号公報に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩（例えば、珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号公報に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。珪酸塩処理につい

て、以下に説明する。

【0133】上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が0.1～30重量%、好ましくは0.5～10重量%であり、25℃でのpHが10～13である水溶液に、例えば15～80℃で0.5～120秒浸漬する。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHが10より低いと液はゲル化し13.0より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、燐酸塩、酢酸塩、蔞酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蔞酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げるができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10重量%であり、更に好ましい範囲は0.05～5.0重量%である。珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

【0134】支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H₇)₄、Si(OC₄H₉)₄などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与えられる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

【0135】以上のようにして、本発明の画像記録材料により平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、赤外線レーザで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長760 nmから1200 nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。

【0136】赤外線レーザにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液

にて現像される。

【0137】現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0138】さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原板を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0139】現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビット、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

【0140】さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0141】以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水流水、界面活性剤等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0142】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0143】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガスを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0144】その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m²（乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0145】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0146】このような処理によって、本発明の画像記録材料より得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0147】

【実施例】以下、本発明を合成例、実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【0148】（実施例1～6、比較例1）

【支持体の作成】99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鋳造法はDC鋳造法で行った。凝固した板厚500mmの鋳塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0149】次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0150】次いで、支持体と記録層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm²、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm²を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%

<感光層塗布液(P-1)>

・アルカリ可溶性高分子:(A)成分

(表9に記載の化合物、表9に記載の量)

・ラジカル重合性化合物:(D)成分

(表9に記載の化合物、表9に記載の量)

・赤外線吸収剤「IR-6」:(B)成分	0.08g
・ヨードニウム塩「I-1」:(C)成分	0.30g
・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸	0.04g
・フッ素系界面活性剤	0.01g
(メガファックF-176, 大日本インキ化学工業(株)製)	
・メチルエチルケトン	9.0g
・メタノール	10.0g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.0g

【0155】

アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0151】さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより14A/dm²の直流で電解処理を行うことで2.5g/m²の陽極酸化皮膜を作成した。

【0152】その後、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は10mg/m²であった。以上により作成した支持体のRa(中心線表面粗さ)は0.25μmであった。

【0153】[感光層の形成]下記感光層塗布液(P-1)を調製し、上記のようにして得られたアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して感光層を形成し、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2~1.3g/m²の範囲内であった。なお、実施例に使用した高分子化合物は前記合成例により得られた特定アルカリ可溶性高分子であり、比較例1に使用した高分子化合物(アルカリ可溶性高分子B-1)については後述する。また、ラジカル重合性化合物DPHAは、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートである。

【0154】

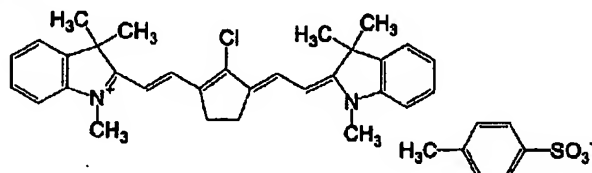
【表9】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	アブレーションの 有無
実施例1	高分子化合物1 2.0g	なし	なし
実施例2	高分子化合物2 2.0g	なし	なし
実施例3	高分子化合物1B 2.0g	なし	なし
実施例4	高分子化合物1 1.0g	DPHA 1.0g	なし
実施例5	高分子化合物2 1.0g	DPHA 1.0g	なし
実施例6	高分子化合物1B 1.0g	DPHA 1.0g	なし
比較例1	B-1 1.0g	DPHA 1.0g	あり

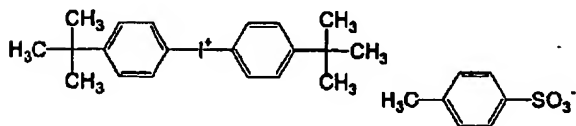
【0156】

【化19】

IR-6



I-1



【0157】〔露光〕得られた前記各平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter3244VFSにて、出力6.5W、外面ドラム回転数81rpm、版面エネルギー188mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光した。露光後、版上のアブレーションの有無を目視にて評価した。結果を前記表9に併記した。表8に明らかな様に、本発明の画像記録材料を感光層として用いた実施例の平版印刷版は露光時にアブレーションが生じることなく、記録を行うことができた。

【0158】(実施例7～12、比較例2～4)下記感光層塗布液(P-2)を調製し、上記アルミニウム支持

<感光層塗布液(P-2)>

・アルカリ可溶性高分子：(A)成分

(表10に記載の化合物、表10に記載の量)

・ラジカル重合性化合物：(D)成分

(表10に記載の化合物、表10に記載の量)

・赤外線吸収剤「IR-6」：(B)成分

0.08g

・ヨードニウム塩「I-1」：(C)成分

0.30g

・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸

0.04g

・フッ素系界面活性剤

0.01g

(メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)

・メチルエチルケトン

9.0g

・メタノール

10.0g

・1-メトキシ-2-プロパノール

8.0g

体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2～1.3g/m²の範囲内であった。なお、実施例に使用した高分子化合物は前記合成例により得られた特定アルカリ可溶性高分子であり、比較例1～4に使用したラジカル重合性化合物DPHAは、実施例1と同様であり、ATMMTは、ペンタエリスリトールテトラアクリレートである。以下に、比較例1乃至4に用いたアルカリ可溶性高分子B-1及びアルカリ可溶性高分子B-2の構成単位を示す。

【0159】

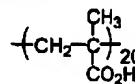
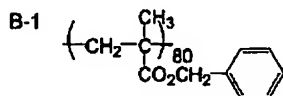
【0160】

【表10】

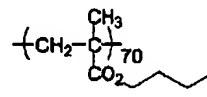
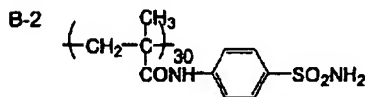
	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性
実施例7	高分子化合物1 2.0g	なし	6.0万枚
実施例8	高分子化合物2 2.0g	なし	7.0万枚
実施例9	高分子化合物10 2.0g	なし	7.5万枚
実施例10	高分子化合物15 1.0g	DPHA 1.0g	6.5万枚
実施例11	高分子化合物21 1.0g	DPHA 1.0g	6.7万枚
実施例12	高分子化合物31 1.0g	ATMMT 1.0g	6.4万枚
比較例2	B-1 2.0g	なし	0.2万枚
比較例3	B-1 1.0g	DPHA 1.0g	1.0万枚
比較例4	B-2 1.0g	DPHA 1.0g	1.0万枚

【0161】

【化20】



重量平均分子量 80,000



重量平均分子量 73,000

【0162】〔露光〕得られた平版印刷版原版を、水冷式40W紫外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー100mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光した。

〔現像処理〕露光後、富士写真フイルム(株)製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム(株)製DN-3Cの1:1水希釈液を用いた。現像欲浴の温度は30℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム(株)製FN-6の1:1水希釈液を用いた。

【0163】〔耐刷性の評価〕次に、小森コーポレーション(株)製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性を評価した。結果を前記表7に併記する。また、前記比較例1で得られた平版印刷版についても同様にして耐刷性を評価し、結果を表10に併記する。表10の結果より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた実施例の平版印刷版は、公知の水不溶、且つ、アルカリ可溶性高分子を用いた比較例2～4に比べ、優れた耐刷性を達成していることがわか

る。

【0164】(実施例13～18、比較例5、6)

〔支持体の作成〕厚さ0.30mmのアルミニウム版をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、水でよく洗浄した。10重量%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これをV_A=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で160クーロン/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6μm(Ra表示)であった。引き続いて30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm²において、陽極酸化被膜の厚さが2.7g/m²になるように、2分間陽極酸化処理した。

【0165】〔感光層の形成〕下記感光層塗布液(P-3)を調製し、上記のようにして得られたアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して感光層を形成し、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2～1.3g/m²の範囲内であった。実施例7と同様の条件でレー

ザ走査露光した。なお、以下に、比較例6に用いたアルカリ可溶性高分子B-3の構成単位を示す。 【0166】

＜感光層塗布液（P-3）＞

- ・アルカリ可溶性高分子：（A）成分
（表11に記載の化合物、表11に記載の量）
- ・ラジカル重合性化合物：（D）成分
（表11に記載の化合物、表11に記載の量）
- ・赤外線吸収剤「IR-6」：（B）成分 0.08 g
- ・スルホニウム塩「S-1」：（C）成分 0.30 g
- ・ビクトリアビュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.01 g
- （メガファックF-176、大日本インキ化学工業（株）製）
- ・メチルエチルケトン 9.0 g
- ・メタノール 10.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

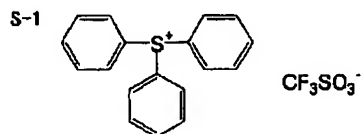
【0167】

【表11】

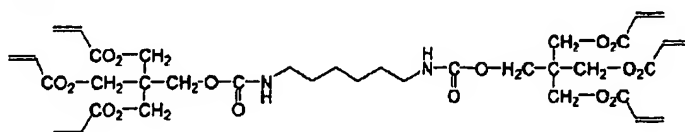
	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性／非画像部汚れ性		
			強制経時なし	60℃、3日	45℃、湿度75%、 3日
実施例13	高分子化合物7 2.0g	なし	6.0万枚 汚れなし	6.0万枚 汚れなし	6.0万枚 汚れなし
実施例14	高分子化合物10 2.0g	なし	5.5万枚 汚れなし	5.5万枚 汚れなし	5.5万枚 汚れなし
実施例15	高分子化合物12 2.0g	なし	6.5万枚 汚れなし	6.5万枚 汚れなし	6.5万枚 汚れなし
実施例16	高分子化合物9 1.0g	DPHA 1.0g	6.3万枚 汚れなし	6.3万枚 汚れなし	6.3万枚 汚れなし
実施例17	高分子化合物15 1.0g	DPHA 1.0g	5.8万枚 汚れなし	5.8万枚 汚れなし	5.8万枚 汚れなし
実施例18	高分子化合物20 1.0g	UM-1 1.0g	6.0万枚 汚れなし	6.0万枚 汚れなし	6.0万枚 汚れなし
比較例5	B-2 1.0g	DPHA 1.0g	2.0万枚 汚れなし	1.8万枚 汚れあり	1.0万枚 汚れあり
比較例6	B-3 1.0g	DPHA 1.0g	3.5万枚 汚れなし	1.8万枚 汚れあり	1.5万枚 汚れあり

【0168】

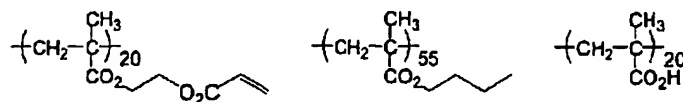
【化21】



UM-1



B-3



重量平均分子量 60,000

【0169】〔現像処理〕露光後、富士写真フィルム（株）製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フィルム（株）製DP-4の1：8希釈液を用いた。現像欲浴の温度は30℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フィルム（株）製GU-7の1：2希釈液を用いた。その印刷版を実施例7と同様に印刷し、感度、耐刷性及び汚れ性を評価した。また、得られた平版印刷版原版を、それぞれ60℃で3日間保存、及び、45℃、湿度75%RHで3日間保存して強制経時させた後、前記と同様の印刷を行ない、結果を表11に示す。表11より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、非画像部の汚れもなく、耐刷性に優れ、また、高温、高湿環境下で保存した後も、耐刷性、非画像部の汚れ性が低下せず、経時安定性に優れていることがわかった。

【0170】（実施例19～24、比較例7）

＜ゾル液組成物＞

・メタノール	130 g
・水	20 g
・85重量%リン酸	16 g
・テトラエトキシシラン	50 g
・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	60 g

上記ゾル液組成物を混合し、攪拌した。約5分で発熱が認められた。60分間反応させた後、内容物を別の容器へ移し、メタノール3000gを加えることにより、ゾル液を得た。

【0172】このゾル液をメタノール／エチレングリコール＝9／1（重量比）で希釈して、基板上のSiの量が30mg/m²となるように塗布し、100℃1分間

＜感光層塗布液（P-4）＞

・アルカリ可溶性高分子：（A）成分

（表12に記載の化合物、表12に記載の量）

・ラジカル重合性化合物：（D）成分

（表12に記載の化合物、表12に記載の量）

・赤外線吸収剤「IR-1」：（B）成分	0.08 g
・スルホニウム塩「S-1」：（C）成分	0.30 g
・ビクトリアビュアブルーのナフタレンスルホン酸	0.04 g
・フッ素系界面活性剤	0.01 g
（メガファックF-176、大日本インキ化学工業（株）製）	
・メチルエチルケトン	9.0 g
・メタノール	10.0 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.0 g

【0174】

〔支持体の作成〕厚さ0.30mmのアルミニウム版をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、水でよく洗浄した。10重量%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これをV_A＝12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で160クーロン・dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6μm（Ra表示）であった。引き続き30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm²において、陽極酸化被膜の厚さが2.7g/m²になるように、2分間陽極酸化処理した。

【0171】〔下塗り層の形成〕次に下記の手順によりSG法の液状組成物（ゾル液）を調整した。

乾燥させた。このように処理されたアルミニウム支持体上に、下記に示す組成の感光層塗布液（P-4）を上記の下塗り済みのアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2～1.3g/m²の範囲内であった。

【0173】

【表12】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性	非画像部 汚れ性
実施例19	高分子化合物2 2.0g	なし	8.0万枚	汚れなし
実施例20	高分子化合物9 2.0g	なし	8.2万枚	汚れなし
実施例21	高分子化合物24 2.0g	なし	8.5万枚	汚れなし
実施例22	高分子化合物38 1.0g	DPHA 1.0g	8.1万枚	汚れなし
実施例23	高分子化合物25 1.0g	UM-1 1.0g	8.5万枚	汚れなし
実施例24	高分子化合物35 1.0g	DPHA 1.0g	8.3万枚	汚れなし
比較例7	B-2 1.0g	DPHA 1.0g	2.0万枚	汚れあり

【0175】[露光] 得られた平版印刷版原版を、マルチチャンネルレーザヘッドを搭載した富士写真フイルム(株)製Luxel T-9000CTPにて、ビーム1本当たりの出力250mW、外面ドラム回転数800rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。

[現像処理] 露光後、富士写真フイルム(株)製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム(株)製DP-4の1:8水希釈液を用いた。現像浴の温度は30℃とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム(株)製GU-7の1:2水希釈液を用いた。

【0176】[耐刷性、汚れ性の評価] 次に、ハイデルベルクSOR-KZ印刷機を用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が充分なインキ濃度を保って印刷できる

かを計測し、耐刷性を評価した。また、得られた印刷物について非画像部の汚れ性を目視にて評価した。結果を表12に示す。表12より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、非画像部の汚れもなく、耐刷性に優れていることがわかった。

【0177】(実施例25～30、比較例8) 実施例13～18に用いたアルミニウム支持体に、下記に示す組成の感光層塗布液(P-5)を上記の下塗り済みのアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2～1.3g/m²の範囲内であった。

【0178】

<感光層塗布液(P-5)>

・アルカリ可溶性高分子:(A)成分

(表13に記載の化合物、表13に記載の量)

・ラジカル重合性化合物:(D)成分

(表13に記載の化合物、表13に記載の量)

・赤外線吸収剤「IR-6」:(B)成分 0.08g

・ヨードニウム塩「I-1」:(C)成分 0.30g

・ビクトリアビュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04g

・フッ素系界面活性剤 0.01g

(メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)

・メチルエチルケトン 9.0g

・メタノール 10.0g

・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0g

【0179】

【表13】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性	非画像部 汚れ性
実施例25	高分子化合物4 2.0g	なし	8.5万枚	汚れなし
実施例26	高分子化合物7 2.0g	なし	8.6万枚	汚れなし
実施例27	高分子化合物13 2.0g	なし	8.5万枚	汚れなし
実施例28	高分子化合物15 1.0g	DPHA 1.0g	8.3万枚	汚れなし
実施例29	高分子化合物28 1.0g	UM-1 1.0g	8.7万枚	汚れなし
実施例30	高分子化合物38 1.0g	DPHA 1.0g	8.3万枚	汚れなし
比較例8	B-1 1.0g	DPHA 1.0g	2.0万枚	汚れあり

【0180】得られた平版印刷版原版を、現像液として、下記のものをを用いた以外は実施例19～24と同様の条件で、露光、現像処理して印刷を行い、耐刷性の評価を行った。結果を表13に示す。表13より、本発明

の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、非画像部の汚れもなく、耐刷性に優れていることがわかった。

＜現像液＞

・水酸化カリウム	3.8g
・ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル	250g
・エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム	8g
・水	738g
(pH=11.7)	

【0181】（実施例33～37）次に実施例13～18と同様にして、アルミニウム支持体上に感光層を形成し、さらにポリビニルアルコール（ケン化度86.5～89モル％、重合度1000）の3重量％の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m²となるように塗布し、100℃で2分間乾燥させ、感光層上に保護層を形成してなる平

版印刷版原版を得た。得られた平版印刷版原版を、実施例13～18と同様の条件で、露光、現像処理を行って得た印刷版により、同様の条件で印刷して耐刷性の評価を行った。結果を表14に示す。

【0182】

【表14】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性	非画像部 汚れ性
実施例33	高分子化合物5 2.0g	なし	9.0万枚	汚れなし
実施例34	高分子化合物7 2.0g	なし	9.3万枚	汚れなし
実施例35	高分子化合物12 1.0g	DPHA 1.0g	9.0万枚	汚れなし
実施例36	高分子化合物21 1.0g	DPHA 1.0g	9.2万枚	汚れなし
実施例37	高分子化合物34 1.0g	ATMMT 1.0g	9.2万枚	汚れなし

【0183】表14より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、非画像部の汚れもなく、耐刷性に優れ、また、保護層を形成することにより耐刷性の向上効果が見られることがわかった。

【発明の効果】本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーを用いて記録することによ

り、コンピューター等のデジタルデータから直接可能であり、平版印刷版原版用の感光層に用いた場合、アブレーションを起こすことなく、高強度の画像を形成することができ、優れた耐刷性を達成し得るネガ型画像記録材料を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA12 AA13 AB03 AC08 AD01
BC13 BC19 BC42 BC53 CA48
CB14 CB16 CB42 CC11 FA17
2H096 AA06 BA05 BA06 EA04 EA23
GA08
2H114 AA04 AA23 AA24 BA01 BA06
BA10 DA03 DA21 DA34 DA41
DA52 DA53 DA55 EA01 EA03
EA08